

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-106580
(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.CI. C04B 35/622
C04B 35/495
H01G 4/12

(21)Application number : 11-285917 (71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD
(22)Date of filing : 06.10.1999 (72)Inventor : MIYAKE YOSHITAKA

(54) CERAMIC SLURRY AND GREEN SHEET USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ceramic slurry having good preparation workability and also to provide a green sheet which is produced from the ceramic slurry and has excellent adhesion in the thermal pressure bonding and superior mechanical strength.

SOLUTION: This ceramic slurry comprises: a polyvinylacetal resin having a degree of polymerization of 300-2,400; ceramic powder; a phthalate-based plasticizer and a glycol-based plasticizer and/or an aminoalcohol-based plasticizer; and an organic solvent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.2003
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-106580

(P2001-106580A)

(43)公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 4 B 35/622

35/495

H 0 1 G 4/12

識別記号

3 5 8

F I

H 0 1 G 4/12

C 0 4 B 35/00

テ-マ-ト^{*}(参考)

3 5 8 4 G 0 3 0

D 5 E 0 0 1

G

J

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号

特願平11-285917

(22)出願日

平成11年10月6日 (1999.10.6)

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 三宅 祥隆

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業
株式会社内

Fターム(参考) 4G030 AA07 AA10 AA16 AA17 AA36

AA37 AA47 AA51 AA52 BA05

BA09 BA12 CA08 GA04 GA15

GA20 PA22

5E001 AB03 AE00 AE02 AE03 AE04

AH01 AH08 AJ02

(54)【発明の名称】 セラミックスラリー及びこれを用いたグリーンシート

(57)【要約】

【課題】 調製作業性が良好であるセラミックスラリー及びこれを用いた熱圧着時の接着性に優れ、且つ、機械的強度に優れたグリーンシートを提供する。

【解決手段】 重合度が300~2400の範囲にあるポリビニルアセタール樹脂、セラミックス粉末、フタル酸エステル系可塑剤及びグリコール系可塑剤及び/又はアミノアルコール系可塑剤並びに有機溶剤を含有してなることを特徴とするセラミックスラリー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】重合度が300～2400の範囲にあるポリビニルアセタール樹脂、セラミックス粉末、フタル酸エステル系可塑剤及びグリコール系可塑剤及び／又はアミノアルコール系可塑剤並びに有機溶剤を含有してなることを特徴とするセラミックスラリー。

【請求項2】請求項1記載のセラミックスラリーから作製されてなることを特徴とするグリーンシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はセラミックスラリー及びこれを用いたグリーンシートに関する。

【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサーの製造にセラミックスラリーから作製されたグリーンシートが使用される。上記グリーンシートは、例えば、セラミックス粉末を有機溶剤中に分散しておき、これにポリビニルブチラール樹脂等のバインダー樹脂と可塑剤を加え、ボールミル等の混合装置で均一に混合し、セラミックスラリーを調製し、剥離性の支持体上に薄膜状に塗布し、乾燥して作製されていた。

【0003】これらのグリーンシートは、上記剥離性の支持体から剥離され、表面にスクリーン印刷法等の塗工手段によって導電ペーストによる内部電極の形成、積層、加熱圧着等の諸工程による積層体の形成、所定形状に切断、焼成工程による焼結体の形成、外部電極の取付工程等の諸工程によって積層セラミックコンデンサーに加工される。従って、上記グリーンシートは、セラミックスラリーの調製作業的良好な作業性とこれらの加工の諸工程に耐え得る強度が要求されるものである。

【0004】本発明者らは、上記セラミックグリーンシート用スラリー組成物ないしはバインダー樹脂について、例えば、特開平3-197511号公報、特開平3-200805号公報、特開平4-175261号公報及び特開平4-178404号公報等に開示してきた。

【0005】近年、電子機器の多機能化並びに小型化に伴い、積層セラミックコンデンサーは、大容量化小型化が求められている。これに対応して、グリーンシートは、より微細な粒径（例えば、0.5μm以下）のセラミック粉末が用いられ、より薄膜状（例えば、5μm以下）に剥離性の支持体上に塗工する試みがなされている。

【0006】しかしながら、微細なセラミックス粉末は径の減少によって充填密度が著しく増加し、その表面積も同様に増加するものであるので、使用するバインダー樹脂量が増加し、セラミックスラリーの粘度が増大し、塗工工程を難しくするばかりか、セラミックス粉末自体の分散不良が発生するおそれがある。従って、上記粘度の調整のために希釈剤として過剰の有機溶剤を添加することとなり、そのために、グリーンシート作製時の乾燥

に必要以上のエネルギーと時間が必要となる。

【0007】又、グリーンシート作製時の諸工程において、薄膜状のグリーンシートに引張りや曲げ等の応力が負荷されるが、これらの応力に耐え得る強度を賦与するためには、バインダー樹脂として重合度の高いものが好ましいが、重合度の高いバインダー樹脂は、グリーンシートの強度は高くなるが、硬度も高くなつて接着性が低下するため、その後、熱圧着による積層工程において層間剥離等の接着不良を惹起するおそれがあり、これを避けるために過剰の可塑剤を配合すると、熱圧着時に変形し、所望の積層シートが得られ難いという問題点がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記事実に鑑みなされたものであつて、その目的とするところは、調製作業性が良好であるセラミックスラリー及びこれを用いた熱圧着時の接着性に優れ、且つ、機械的強度に優れたグリーンシートを提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明のセラミックスラリーは、重合度が300～2400の範囲にあるポリビニルアセタール樹脂、セラミックス粉末、フタル酸エステル系可塑剤及びグリコール系可塑剤及び／又はアミノアルコール系可塑剤並びに有機溶剤を含有してなるものである。

【0010】請求項2記載の発明のグリーンシートは、請求項1記載の発明のセラミックスラリーから作製されてなるものである。

【0011】本発明のセラミックスラリーで用いられるポリビニルアセタール樹脂の重合度が300未満では、グリーンシート作製時に必要とする強度が発現せず、得られたグリーンシートにクラックが入ったり破損したりし易く、2400を超えると、セラミックスラリーの粘度が高くなり過ぎるために、セラミックス粉末の分散性が悪く、均質なスラリーが得られないので上記範囲に限定される。

【0012】上記ポリビニルアセタール樹脂のアセチル基の含有割合は、特に限定されるものではないが、余り多いと、ポリビニルアセタール樹脂のガラス転移温度が低下し、柔軟性が強くなり過ぎるため、グリーンシートのハンドリング性が悪くなるので、好ましくは20モル%以下である。

【0013】又、上記ポリビニルアセタール樹脂のアセタール化度は、特に限定されるものではないが、余り小さく、ポリビニルアセタール樹脂が水溶性となり、余り大きいアセタール化度とすると、残存水酸基の含有比率が小さくなつてセラミック粉末の分散性が低下するので、好ましくは55～80モル%程度である。

【0014】上記ポリビニルアセタール樹脂は、重合度の異なる2種類以上のポリビニルアセタール樹脂の混合

物であって、見掛け重合度が300～2400の範囲にあものであってもよく、重合度の異なる2種類以上のポリビニルアルコール樹脂混合物がアセタール化されてなる見掛け重合度が300～2400の範囲にあるポリビニルアセタール樹脂からなるものであってもよい。

【0015】上記ポリビニルアセタール樹脂混合物の混合比率は、上記見掛け重合度を満たすものであれば特に限定されるものではない。このようなポリビニルアセタール樹脂は、ポリビニルアルコール樹脂水溶液にアルデヒドを添加し、常法に従いアセタール化反応によって合成することができる。

【0016】用いられるポリビニルアルコール樹脂は、重合度が余り低いものは合成が難しく、余り高くなると、水に対する溶解度が低下し、水溶液の粘度が高くなり過ぎるため、アセタール化反応が難しくなるので、重合度は200～3500の範囲にあるものが好ましく、2種類以上が混合される場合には、ポリビニルアルコール樹脂の見掛け重合度は、300～2400の範囲に限定される。上記見掛け重合度の範囲に限定される理由は、前記するポリビニルアセタール樹脂の重合度と同様な理由による。

【0017】上記ポリビニルアルコール樹脂のケン化度が75モル%未満では、水に対する溶解度が低く、99.8モル%を超えるものは合成が難しいので、ケン化度は75～99.8モル%の範囲にあることが好ましく、上記範囲にあるポリビニルアルコール樹脂を単独で、もしくは2種以上を組み合わせて前記する重合度もしくは見掛け重合度が300～2400の範囲にあるポリビニルアルコール樹脂として用いられる。

【0018】アセタール化反応に用いられるアルデヒドとしては特に限定されるものではないが、例えば、ホルムアルデヒド(パラホルムアルデヒドを含む)、アセトアルデヒド(パラアセトアルデヒドを含む)、プロピオノアルデヒド、ブチルアルデヒド、アミルアルデヒド、ヘキシルアルデヒド、ヘプチルアルデヒド、2-エチルヘキシルアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、フルフラール、グリオキザール、グルタルアルデヒド、ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、p-ヒドロキシベンズアルデヒド、m-ヒドロキシベンズアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、β-フェニルプロピオノアルデヒド等が挙げられる。これらのアルデヒドは単独で用いられてもよいが、2種以上が組み合わされて併用されてもよい。中でも、アセトアルデヒド及び/又はブチルアルデヒドが好適に用いられる。

【0019】セラミックスラリー中の上記ポリビニルアルコール樹脂の含有量は、余り少ないと、セラミックス粉末への付着量が少なくなるため、得られるグリーンシートの柔軟性や接着性が低下し、焼結時にグリーンシートにクラックが発生し易くなり、余り多いと、セラミッ

クスラリーの粘度が高くなり、セラミックス粉末の分散性が低下し、又、得られるグリーンシートを焼結する際の収縮率が大きくなるので、好ましくは3～15重量%程度である。

【0020】上記セラミックス粉末としては、特に限定されるものではないが、例えば、アルミナ、ジルコニア、ケイ酸アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、チタン酸バリウム、マグネシア、サイアロン、スピネルムライト、結晶化ガラス、炭化珪素、窒化珪素、窒化アルミニウム等の粉末が挙げられる。これらは単独で用いられてもよいが、2種以上が組み合わされて併用されてもよい。上記セラミックス粉末に、MgO-SiO₂-CaO系、B2O₃-SiO₂系、PbO-B2O₃-SiO₂系、CaO-SiO₂-MgO-B2O₃系又はPbO-SiO₂-B2O₃-CaO系等のガラスフリットが添加されてもよい。

【0021】上記セラミックス粉末の粒径は、特に限定されるものではないが、例えば、薄層セラミックグリーンシート(厚さ5μm以下)の作製用としては、0.5μm以下の微粒子が好適に用いられる。

【0022】セラミックスラリー中の上記セラミックス粉末の含有量は、余り少ないと、セラミックスラリーの粘度が低くなり過ぎてグリーンシートを作製する際のハンドリング性が悪くなることがある、余り多いと、粘度が高くなり過ぎてセラミックスラリーの混練性が低下し、分散不良を惹起するおそれがあるので、好ましくは30～80重量%である。

【0023】上記フタル酸エステル系可塑剤としては、ポリビニルアセタール樹脂との相溶性に優れているものであれば特に限定されるものではないが、例えば、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジソデシル、フタル酸ブチルベンジル等が挙げられる。これらは単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせて併用されてもよい。

【0024】上記グリコール系可塑剤としては、ポリビニルアセタール樹脂との相溶性に優れているものであれば特に限定されるものではないが、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ブチルフタリルグリコレート、トリエチレングリコール-2-エチルブチレート等が挙げられる。これらは単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせて併用されてもよい。

【0025】アミノアルコール系可塑剤としては、ポリビニルアセタール樹脂との相溶性に優れているものであれば特に限定されるものではないが、例えば、N,N-ジメチリエタノールアミン、N,N-ジエチリエタノールアミン、N,N-ジブチリエタノールアミン、N-(β-アミノエチル)エタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ノーブチルジエタノール

アミン、N-t-ブチルエタノールアミン、N-t-ブチルジエタノールアミン、N-(β -アミノエチル)イソプロパノールアミン、N,N-ジエチルイソプロパノールアミン等が挙げられる。これらは単独で用いることもできるが、2種以上を組み合わせて併用されてもよい。

【0026】セラミックスラリー中の上記可塑剤の全含有量は、用いられるポリビニルアセタール樹脂及び可塑剤の種類等によって設定されるものであって特に限定されるものではないが、余り少ないと、必要な可塑化効果が現出せず、余り多いと、セラミックスラリーの粘度が低くなり過ぎてグリーンシートを作製する際のハンドリング性が悪くなるので、好ましくは、0.1~10重量%である。

【0027】上記可塑剤のうち、グリコール系可塑剤及び/又はアミノアルコール系可塑剤の含有量は、余り多いと吸湿し易く、経時でグリーンシートの柔軟性が変化するおそれがあるので、上記可塑剤の全含有量中、10重量%以下であることが好ましい。

【0028】上記有機溶剤は、ポリビニルアセタール樹脂を溶解し、セラミックスラリーに適度の混練性を賦与する目的で含有させるものであって、特に限定されるものではないが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよいが、2種以上が組み合わされて併用されてもよい。

【0029】セラミックスラリー中の上記有機溶剤の含有量は、用いられるポリビニルアセタール樹脂の種類等によって決められるものであって特に限定されるものではないが、余り少ないと、混練に必要な溶解性が発揮され難く、余り多いと、セラミックスラリーの粘度が低くなり、グリーンシートを作製する際のハンドリング性が悪くなることがあるので、好ましくは20~80重量%程度である。

【0030】本発明のセラミックスラリーには、必要に応じて分散剤、潤滑剤、解膠剤、湿潤剤、帯電防止剤、消泡剤等を含有させてもよい。

【0031】本発明のグリーンシートは、上記セラミックスラリーが、必要に応じて脱泡処理された後、離型処理されたポリエステル樹脂フィルム、ステンレス鋼板等の剥離性支持体上に薄膜状に塗布され、加熱され、有機溶剤を揮散させて乾燥し、剥離性支持体から剥離して取り外して作製される。

【0032】本発明のセラミックスラリーは、上述のように、重合度が300~2400の範囲にあるポリビニルアセタール樹脂、セラミックス粉末、フタル酸エステル系可塑剤及びグリコール系可塑剤及び/又はアミノアルコール系可塑剤並びに有機溶剤を含有してなるものであり、過剰の可塑剤や有機溶剤を用いることなく、適度

の粘度を呈するものであるので、調製作業性が良好であり、優れた塗工性を示す。更に、得られるグリーンシートは、極薄に塗工されたシートであっても、優れた機械的強度を有するものであるので、グリーンシートの加工時のハンドリング性にも優れ、大容量にして小型の積層コンデンサー等の精密電子部品への需要に応えるものとしてその用途を著しく拡大し得るものである。

【0033】本発明のセラミックスラリーが、上記過剰の可塑剤や有機溶剤を用いることなく、良好な調製作業性と塗工加工性を有し、優れた機械的強度を有するグリーンシートを与える理由については、上記ポリビニルアセタール樹脂の構成とし、可塑剤としてフタル酸エステル系可塑剤単独ではなく、これにグリコール系可塑剤及び/又はアミノアルコール系可塑剤を併用させることによって、該ポリビニルアセタール樹脂に適度の可塑化が実現され、高い重合度のポリビニルアセタール樹脂のスラリー組成物中の分散性が高められることに因るものと考えられる。

【0034】本発明のセラミックスラリーにおける上記ポリビニルアセタール樹脂は、上記ポリビニルアセタール樹脂が、重合度の異なる2種類以上のポリビニルアセタール樹脂の混合物であって、見掛け重合度が300~2400の範囲にあるものであっても、又、上記ポリビニルアセタール樹脂が、重合度の異なる2種類以上のポリビニルアルコール樹脂混合物がアセタール化されてなり、見掛け重合度が300~2400の範囲にあるポリビニルアセタール樹脂からなるものであっても、前記する理由によって同様な作用効果を奏するものである。

【0035】本発明のグリーンシートは、上記本発明のセラミックスラリーから作製されてなるものであるので、前記する優れた性能を発揮し得るものである。

【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例に沿って説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

【0037】(実施例1)

【ポリビニルアセタール樹脂の調製】重合度800、ケン化度9.8%のポリビニルアルコール193gを純水2900gに加え、90°Cの温度で約2時間攪拌して溶解させた。得られた水溶液を28°Cに冷却し、これに濃度35重量%の塩酸20gとn-ブチルアルデヒド115gとを加え、液温を20°Cに冷却し、この温度を保持してアセタール化反応を行い、反応終了後、常法に従い、中和、水洗及び乾燥してポリビニルアセタール樹脂を白色粉末として調製した。

【0038】得られたポリビニルアセタール樹脂をジメチルスルホキサイド(DMSO-d₆)に溶解し、核磁気共鳴スペクトル法(¹³C-NMR)を用いてアセタール化度を測定したところ、アセタール化度は、6.8モル%であった。

【0039】〔セラミックスラリーの作製〕得られたポリビニルアセタール樹脂10重量部を、トルエン30重量部とエタノール15重量部との混合溶剤に加え、攪拌して溶解させ、更に、可塑剤としてジブチルフタレート5重量部、N-(β-アミノエチル)エタノールアミン0.5重量部を加え、攪拌して溶解させた。得られた溶液に、セラミックス粉末としてチタン酸バリウム粉末(平均粒径0.4μm)100重量部を加え、ポールミルで36時間混合して、セラミックスラリーを作製した。

【0040】〔グリーンシートの作製〕得られたセラミックスラリーを離型処理されたポリエステル樹脂フィルム上に塗布し、厚さ8μmの塗膜を形成し、常温で30分間風乾した後、熱風乾燥機で60~80°Cで15時間加熱乾燥し、有機溶剤を揮散させて、厚さ5μmのグリーンシートを作製した。

【0041】(実施例2、3、比較例1、2) ポリビニルアセタール樹脂合成用のポリビニルアルコール樹脂の重合度、ケン化度、アセタール化反応で用いたアルデヒドの種類、アセタール化度及び見掛け重合度を表1に示されるように変更したこと以外は、実施例1と同様にして、セラミックスラリーを調製し、グリーンシートを作製した。

【0042】(実施例4) 重合度300、ケン化度88%のポリビニルアルコール40gと重合度2000、ケン化度88%のポリビニルアルコール210gを純水3100gに加え(見掛け重合度1500)、90°Cの温度で約2時間攪拌して溶解させた。得られた水溶液を28°Cに冷却し、これに濃度35重量%の塩酸330gとn-ブチルアルデヒド150gとを加え、液温を20°Cに冷却し、この温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を30°Cに5時間保持して反応を完了させ、常法に従い、中和、水洗及び乾燥してポリビニルアセタール樹脂(アセタール化度:59モル%)を白色粉末として調製した。得られたポリビニルアセタール樹脂を用いて実施例1と同様に、セラミックスラリーを調製し、グリーンシートを作製した。

【0043】(実施例5、6、比較例3、4) ポリビニルアセタール樹脂合成用のポリビニルアルコール樹脂の重合度、ケン化度、アセタール化反応で用いたアルデヒドの種類、アセタール化度及び見掛け重合度並びにポリビニルアセタール樹脂の調製方法として、ポリビニルアルコール樹脂の段階で2種類を混合した後アセタール化反応を行った(合成原料のポリビニルアルコール樹脂の欄に、重合度及びケン化度を二重書きし、ブレンド方法のポリビニルアルコール欄に○印で示した)こと以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂を調製し、セラミックスラリーを調製し、グリーンシートを作製した。

【0044】(実施例7) 重合度300、ケン化度88%のポリビニルアルコール250gを純水3100gに加え、90°Cの温度で約2時間攪拌して溶解させた。得られた水溶液を28°Cに冷却し、これに濃度35重量%の塩酸300gとn-ブチルアルデヒド320gとを加え、液温を20°Cに冷却し、この温度を保持してアセタール化反応を行い、反応生成物を析出させた。その後、液温を30°Cに5時間保持して反応を完了させ、常法に従い、中和、水洗及び乾燥してポリビニルアセタール樹脂(アセタール化度:60モル%)を白色粉末として調製した。

【0045】又、重合度2000、ケン化度88%のポリビニルアルコールを用いて上記同様にポリビニルアセタール樹脂(アセタール化度:60モル%)を白色粉末として調製した。得られた重合度の異なる2種類のポリビニルアセタール樹脂を、(重合度300):(重合度2000)を16:84(重量比)で混合し、見掛け重合度1500とした。混合された上記ポリビニルアセタール樹脂を用いて実施例1と同様に、セラミックスラリーを調製し、グリーンシートを作製した。

【0046】(実施例8、9、比較例5、6) ポリビニルアセタール樹脂合成用のポリビニルアルコール樹脂の重合度、ケン化度、アセタール化反応で用いたアルデヒドの種類、アセタール化度及び見掛け重合度並びにポリビニルアセタール樹脂の調製方法として、ポリビニルアルコール樹脂の段階で2種類を混合した後アセタール化反応を行った(合成原料のポリビニルアルコール樹脂の欄に、重合度及びケン化度を二重書きし、ブレンド方法のポリビニルアルコール欄に○印で示した)こと以外は、実施例1と同様にして、ポリビニルアセタール樹脂を調製し、セラミックスラリーを調製し、グリーンシートを作製した。

【0047】実施例1~9及び比較例1~6で得られたグリーンシートの強度及び接着性について、以下に示す方法で評価した。評価結果は表1に示した。

【0048】1. 強度(グリーンシート)
引張試験機(島津製作所社製、「オートグラフ」)を用い、測定温度20°C、引張速度10mm/分の測定条件で、破断時の応力を測定した。

【0049】2. 接着性(グリーンシート)
10cm角に切断したグリーンシートを10枚重ね、温度70°C、圧力150kg/cm²、時間10分間の熱圧着条件で積層し、層間の接着性を目視を主体とする官能試験によって、○:全く層間剥離が認められず、強固に接着しているもの、△:層間剥離が一部認められたもの、×:層間剥離がかなり多く認められたも、の3段階で評価した。

【0050】

【表1】

ポリビニルアセタール樹脂										性能評価結果	
ポリビニルアセタール		アセタール化度 (モル%)		アセタール化度 (モル%)		アセタール化度 (モル%)		アセタール化度 (モル%)		シート強度 (g/cm ²)	接着性
重合度	ケン化度	重合度	ケン化度	重合度	ケン化度	重合度	ケン化度	重合度	ケン化度		
実験	1	800	98	ル-ブチルアルデヒド (6.8)	800	-	-	チタン酸バリウム	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	21	O
	2	1700	88	ル-ブチルアルデヒド (6.4)	1700	-	-	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	27	O
	3	1200	98	ル-ブチルアルデヒド (3.2)	1200	-	-	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N,N'-二メチルエカルバニン	25	O
	4	300	88	ル-ブチルアルデヒド (4.0)	1500	○	-	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N,N'-二エチルエカルバニン	27	O
	5	300	98	ル-ブチルアルデヒド (7.5)	800	○	-	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	24	O
	6	1700	98	ル-ブチルアルデヒド (3.9)	2000	○	-	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N,N'-二メチルエカルバニン	29	O
例	6	500	88	ル-ブチルアルデヒド (3.7)	2000	-	-	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	27	O
	7	2400	98	7.2モルアルデヒド (3.8)	1500	-	○	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N,N'-二メチルエカルバニン	29	O
	7	300	88	ル-ブチルアルデヒド (6.0)	1500	-	○	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	29	O
	8	2000	88	ル-ブチルアルデヒド (6.0)	1500	-	○	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N,N'-二メチルエカルバニン	29	O
	8	500	98	ル-ブチルアルデヒド (6.5)	1500	-	○	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	30	O
	9	2400	98	ル-ブチルアルデヒド (7.2)	1700	-	○	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	32	O
比較	9	300	98	0.7モルアルデヒド (72)	3500	-	○	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N,N'-二メチルエカルバニン	12	X
	1	2000	88	0.7モルアルデヒド (30) アセトアルデヒド (35)	3000	-	○	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	13	X
	2	3000	98	ル-ブチルアルデヒド (6.3)	3000	-	○	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	14	X
	3	1000	98	ル-ブチルアルデヒド (7.0)	2700	○	-	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	12	X
	4	1000	98	ル-ブチルアルデヒド (3.5)	2800	○	-	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	11	X
	5	3500	98	アセトアルデヒド (3.8)	2600	-	○	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	8	X
例	6	1700	98	ル-ブチルアルデヒド (7.0) (アセトアルデヒド (38))	3000	-	○	チタン酸バリウム (0.4 μm)	7.7kNシート強度 N-(β-ジ(エチルエトキ)メチル)アミン	8	X

【0051】実施例1～9のセラミックスラリーは、いずれも調製作業性が良好であり、優れた塗工性を示すと共に、得られたグリーンシートの強度及び接着性も共に優れた性能を示し、良好なバランスを示した。これに対して、比較例1～6のセラミックスラリーは、いずれも粘度が高く、セラミックス粉末の分散性が悪く、結果としてグリーンシートの強度及び接着性も共に十分なものではなかった。

[0052]

【発明の効果】請求項1記載の発明のセラミックスラリーは、上述のように構成されているので、過剰の可塑剤や有機溶剤を用いることなく、調製作業性が良好であり、且つ、優れた塗工性を有するものである。

【0053】請求項2記載の発明のグリーンシートは、上述のように構成されているので、高い引張破断強度と層間の接着性を併せ有するものであって、極薄に塗工されたシートであっても、優れた機械的強度を有するものであるので、セラミックグリーンシートの加工時のハン

ドリング性にも優れ、大容量にして小型の積層コンデンサー等の精密電子部品への需要に応えるものとしてその

用途を著しく拡大し得るものである。



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-106580

(43)Date of publication of application : 17.04.2001

(51)Int.CI.C04B 35/622
C04B 35/495
H01G 4/12

(21)Application number : 11-285917**(71)Applicant :** SEKISUI CHEM CO LTD**(22)Date of filing :** 06.10.1999**(72)Inventor :** MIYAKE YOSHITAKA

(54) CERAMIC SLURRY AND GREEN SHEET USING THE SAME**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ceramic slurry having good preparation workability and also to provide a green sheet which is produced from the ceramic slurry and has excellent adhesion in the thermal pressure bonding and superior mechanical strength.

SOLUTION: This ceramic slurry comprises: a polyvinylacetal resin having a degree of polymerization of 300-2,400; ceramic powder; a phthalate-based plasticizer and a glycol-based plasticizer and/or an aminoalcohol-based plasticizer; and an organic solvent.

LEGAL STATUS**[Date of request for examination]** 25.02.2003**[Date of sending the examiner's decision of rejection]****[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]****[Date of final disposal for application]****[Patent number]****[Date of registration]****[Number of appeal against examiner's decision of rejection]****[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]****[Date of extinction of right]**

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

**JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The ceramic slurry characterized by coming to contain an organic solvent in the polyvinyl-acetal resin which has a degree of polymerization in the range of 300-2400, ceramic powder, a phthalate ester plasticizer and a glycol system plasticizer, and/or an amino alcohol system plasticizer list.

[Claim 2] The green sheet characterized by coming to be produced from a ceramic slurry according to claim 1.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the green sheet which used a ceramic slurry and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] The green sheet produced from the ceramic slurry is used for manufacture of a stacked type ceramic condenser. For example, ceramic powder is distributed in the organic solvent, binder resin and plasticizers, such as polyvinyl butyral resin, were added to this, it mixed to homogeneity with mixed equipments, such as a ball mill, and the above-mentioned green sheet prepared the ceramic slurry, was applied in the shape of a thin film on the base material of detachability, and was dried and produced. [0003] These green sheets exfoliate from the base material of the above-mentioned detachability, and are processed into a stacked type ceramic condenser by many processes, such as a cutting, formation of the sintered compact by the baking process, and the shipfitter of an external electrode degree, with coating means, such as screen printing, on a front face at formation of the layered product by many processes, such as formation of the internal electrode by conductive paste, a laminating, and heating sticking by pressure, and a predetermined configuration. Therefore, the reinforcement to which the above-mentioned green sheet can bear many processes of the good workability of the preparation activity of a ceramic slurry and these processings is required.

[0004] this invention persons have indicated to JP,3-197511,A, JP,3-200805,A, JP,4-175261,A, JP,4-178404,A, etc., concerning the above-mentioned slurry constituent for ceramic green sheets, or binder resin.

[0005] In recent years, as for the stacked type ceramic condenser, the multi-functionalization list of electronic equipment is asked for the large capacity-sized miniaturization with the miniaturization. Corresponding to this, the attempt to which a green sheet is used and the ceramic powder of a more detailed particle size (for example, 0.5 micrometers or less) carries out coating to the shape of a thin film (for example, 5 micrometers or less) on the base material of detachability more is made.

[0006] However, since pack density increases remarkably and increases the surface area similarly by reduction in a path, the amount of binder resin to be used increases, the viscosity of a ceramic slurry increases, and detailed ceramic powder has a possibility that the maldistribution of about [making a coating process difficult] and the ceramic powder itself may occur. Therefore, an organic solvent superfluous as a diluent will be added for adjustment of the above-mentioned viscosity, therefore the energy and time amount beyond the need are needed for the desiccation at the time of green sheet production.

[0007] Moreover, in many processes at the time of green sheet production, although the load of the stress, such as tension and bending, is carried out to a thin film-like green sheet In order to grant the reinforcement which can bear such stress, what has a degree of polymerization high as binder resin is desirable, but although the reinforcement of a green sheet becomes high, the binder resin with a high degree of polymerization There is a possibility of causing adhesive agents, such as interlaminar peeling, in the laminating process by thermocompression bonding after that since a degree of hardness also becomes high and an adhesive property falls, in order to avoid this, when a superfluous plasticizer is blended, it deforms at the time of thermocompression bonding, and there is a trouble that a desired laminating sheet is hard to be obtained.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The place which this invention is made in view of the above-mentioned fact, and is made into the purpose is to offer the green sheet which was excellent in the adhesive property at the time of the thermocompression bonding using a ceramic slurry and this with good preparation workability, and was excellent in the mechanical strength.

[0009]

[Means for Solving the Problem] The ceramic slurry of invention according to claim 1 comes to contain an organic solvent in the polyvinyl-acetal resin which has a degree of polymerization in the range of 300-2400, ceramic powder, a phthalate ester plasticizer and a glycol system plasticizer, and/or an amino alcohol system plasticizer list.

[0010] It comes to produce the green sheet of invention according to claim 2 from the ceramic slurry of invention according to claim 1.

[0011] If the reinforcement needed less than by 300 at the time of green sheet production is not discovered, and a crack goes into the obtained green sheet, or it is easy to damage the polymerization degree of the polyvinyl-acetal resin used by the ceramic slurry of this invention and it exceeds 2400, since the viscosity of a ceramic slurry will become high too much, the dispersibility of ceramic powder is bad, and since a homogeneous slurry is not obtained, it is limited to the above-mentioned range.

[0012] Although not limited, if many [not much], since the glass transition temperature of polyvinyl-acetal resin falls, flexibility becomes strong too much and the handling nature of a green sheet will worsen, especially the content rate of the acetyl group of the above-mentioned polyvinyl-acetal resin is less than [20 mol %] preferably.

[0013] Moreover, although not limited, since polyvinyl-acetal resin will serve as water solubility if not much small, the content ratio of a residual hydroxyl group will become small if it is the not much large degree of acetalization, and the dispersibility of ceramic powder falls, especially the degree of acetalization of the above-mentioned polyvinyl-acetal resin is about 55-80 mol % preferably.

[0014] the above-mentioned polyvinyl-acetal resin is the mixture of two or more kinds of polyvinyl-acetal resin with which degrees of polymerization differ, and an appearance degree of polymerization may consist of polyvinyl-acetal resin which has the appearance degree of polymerization with which may be ** and the range of 300-2400 comes to acetalize two or more kinds of polyvinyl-alcohol-resin mixture with which degrees of polymerization differ in the range of 300-2400.

[0015] The mixed ratio of the above-mentioned polyvinyl-acetal resin mixture will not be limited especially if the above-mentioned appearance polymerization degree is fulfilled. Such polyvinyl-acetal resin can add an aldehyde in a polyvinyl-alcohol-resin water solution, and can compound it by the acetalization reaction according to a conventional method.

[0016] When what polymerization degree has in the range of 200-3500 since solubility [as opposed to / when composition is difficult

for what has polymerization degree not much low / the polyvinyl alcohol resin used / and it becomes not much high / water] falls, the viscosity of a water solution becomes high too much and an acetalization reaction becomes difficult is desirable and two or more kinds are mixed, the appearance polymerization degree of polyvinyl alcohol resin is limited to the range of 300-2400. The reason limited to the range of the above-mentioned appearance degree of polymerization is based on the same reason as the degree of polymerization of the polyvinyl-acetal resin described above.

[0017] The solubility to water is low less than [75 mol %], it is desirable that whenever [saponification] is in the 75-99.8-mol range of % since composition is difficult for the thing exceeding 99.8-mol %, and whenever [saponification / of the above-mentioned polyvinyl alcohol resin] is used as polyvinyl alcohol resin which has the degree of polymerization or appearance degree of polymerization which is independent or describes above the polyvinyl alcohol resin in the above-mentioned range combining two or more sorts in the range of 300-2400.

[0018] Although not limited especially as an aldehyde used for an acetalization reaction For example, formaldehyde (a paraformaldehyde is included), an acetaldehyde (a PARAASETO aldehyde is included), Propionaldehyde, a butyraldehyde, amyl aldehyde, a hexyl aldehyde, A heptyl aldehyde, a 2-ethylhexyl aldehyde, a cyclohexyl aldehyde, A furfural, glyoxal, glutaraldehyde, a benzaldehyde, 2-methyl benzaldehyde, 4-methyl benzaldehyde, a p-hydroxy benzaldehyde, an m-hydroxy benzaldehyde, phenylacetaldehyde, beta-phenyl propionaldehyde, etc. are mentioned. Although these aldehydes may be used independently, two or more sorts may be put together and used together. Especially, an acetaldehyde and/or a butyraldehyde are used suitably.

[0019] Since contraction at the time of sintering the green sheet which the viscosity of a ceramic slurry will become high if many [the flexibility of the green sheet obtained since the coating weight to ceramic powder will decrease, if there are not much few contents of the above-mentioned polyvinyl alcohol resin in a ceramic slurry and a binding property fall, and it becomes easy to generate a crack in a green sheet at the time of sintering and / not much], the dispersibility of ceramic powder falls, and is obtained becomes large, it is about 3 - 15 % of the weight preferably.

[0020] Especially as the above-mentioned ceramic powder, although not limited, powder, such as an alumina, a zirconia, an aluminum silicate, titanium oxide, a zinc oxide, barium titanate, a magnesia, sialon, a spinel mullite, glass ceramics, silicon carbide, silicon nitride, and aluminum nitride, is mentioned, for example. Although these may be used independently, two or more sorts may be put together and used together. the above-mentioned ceramic powder -- a MgO-SiO₂-CaO system, B₂O₃-SiO₂ system, PbO-B₂O₃-SiO₂ system, and 2OCaO-SiO₂-MgO-B₃ system -- or -- Glass frits, such as a PbO-SiO₂-B₂O₃-CaO system, may be added.

[0021] Although especially the particle size of the above-mentioned ceramic powder is not limited, for example as an object for production of a thin layer ceramic green sheet (5 micrometers or less in thickness), a particle 0.5 micrometers or less is used suitably.

[0022] Since not much many contents of the above-mentioned ceramic powder in a ceramic slurry have a possibility of viscosity becoming high too much, and the kneading nature of a ceramic slurry falling, and causing a maldistribution when the handling nature at the time of the viscosity of a ceramic slurry becoming low too much, and producing a green sheet, if not much few may worsen and there are, they are 30 - 80 % of the weight preferably.

[0023] Although it is not limited as the above-mentioned phthalate ester plasticizer especially if excelled in compatibility with polyvinyl-acetal resin, dibutyl phthalate, a diethyl phthalate, diisodecyl phthalate, phthalic acid benzyl butyl ester, etc. are mentioned, for example. Although these can also be used independently, it may be used together combining two or more sorts.

[0024] Although it is not limited as the above-mentioned glycol system plasticizer especially if excelled in compatibility with polyvinyl-acetal resin, ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, hexamethylene glycol, a polyethylene glycol, a glycerol, butyl phthalyl glycolate, triethylene glycol-2-ethyl butyrate, etc. are mentioned, for example. Although these can also be used independently, it may be used together combining two or more sorts.

[0025] Although it is not limited as an amino alcohol system plasticizer especially if excelled in compatibility with polyvinyl-acetal resin For example, N and N-JIMECHIRI ethanolamine, N, and N-jetty RIETA Norian amine, N and N- a jib -- dust ethanolamine and N-(beta-aminoethyl) ethanolamine -- N-methylethanol amine, N-methyldiethanolamine, N-ethyl ethanolamine, N-n-butyl diethanolamine, N-t-butyl ethanolamine, N-t-butyl diethanolamine, N-(beta-aminoethyl) isopropanolamine, N, and N-diethyl isopropanolamine etc. is mentioned. Although these can also be used independently, it may be used together combining two or more sorts.

[0026] Although it is not set up according to the class of the polyvinyl-acetal resin used and plasticizer etc. and is not especially limited, since the handling nature at the time of the required plasticization effectiveness not appearing if not much few, but the viscosity of a ceramic slurry becoming low too much if many [not much], and producing a green sheet worsens, the total content of the above-mentioned plasticizer in a ceramic slurry is 0.1 - 10 % of the weight preferably.

[0027] Among the above-mentioned plasticizers, since the content of a glycol system plasticizer and/or an amino alcohol system plasticizer has a possibility that it will be easy to absorb moisture if many [not much], and the flexibility of a green sheet may change by the passage of time, it is desirable among the total content of the above-mentioned plasticizer that it is 10 or less % of the weight.

[0028] Although the above-mentioned organic solvent dissolves polyvinyl-acetal resin, it is not made to contain in order to endow moderate kneading nature with a ceramic slurry and it is not limited especially, an acetone, a methyl ethyl ketone, a methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, toluene, a xylene, etc. are mentioned, for example. Although these may be used independently, two or more sorts may be put together and used together.

[0029] Although it is not decided according to the class of polyvinyl-acetal resin used etc. and is not especially limited, since solubility required for kneading may be hard to be demonstrated when not much few, the viscosity of a ceramic slurry may become low when many [not much], and the handling nature at the time of producing a green sheet may worsen, the content of the above-mentioned organic solvent in a ceramic slurry is about 20 - 80 % of the weight preferably.

[0030] The ceramic slurry of this invention may be made to contain a dispersant, lubricant, a deflocculant, a wetting agent, an antistatic agent, a defoaming agent, etc. if needed.

[0031] After degassing processing of the above-mentioned ceramic slurry is carried out if needed, it is applied in the shape of a thin film on detachability base materials, such as a polyester resin film by which mold release processing was carried out, and a stainless steel plate, and is heated, an organic solvent is vaporized and it dries, and from a detachability base material, the green sheet of this invention exfoliates, and is removed and produced.

[0032] Since the ceramic slurry of this invention presents moderate viscosity, without coming to contain an organic solvent in the polyvinyl-acetal resin which has a degree of polymerization in the range of 300-2400, ceramic powder, a phthalate ester plasticizer and a glycol system plasticizer, and/or an amino alcohol system plasticizer list, and using a superfluous plasticizer and a superfluous organic solvent for them as mentioned above, its preparation workability is good and it shows the outstanding coating nature.

Furthermore, since the green sheet obtained has the outstanding mechanical strength even if it is a sheet by which coating was carried out ultra-thin, it is excellent also in the handling nature at the time of processing of a green sheet, and can expand the application remarkably as what makes it large capacity and responds to the need to precision electronic parts, such as a small multilayer ceramic

capacitor.

[0033] Without the ceramic slurry of this invention using a plasticizer and an organic solvent with the superfluous above About the reason for giving the green sheet which has good preparation workability and coating workability and has the outstanding mechanical strength the configuration of the above-mentioned polyvinyl-acetal resin -- carrying out -- as a plasticizer -- a phthalate ester plasticizer -- by making this use together a glycol system plasticizer and/or an amino alcohol system plasticizer rather than being independent Plasticization moderate to this polyvinyl-acetal resin is realized, and it is thought that it is based on the dispersibility in the slurry constituent of the polyvinyl-acetal resin of a high degree of polymerization being raised.

[0034] The above-mentioned polyvinyl-acetal resin in the ceramic slurry of this invention Even if the above-mentioned polyvinyl-acetal resin is the mixture of two or more kinds of polyvinyl-acetal resin with which degrees of polymerization differ and an appearance degree of polymerization is in the range of 300-2400 Moreover, it comes to acetalize two or more kinds of polyvinyl-alcohol-resin mixture with which degrees of polymerization differ [the above-mentioned polyvinyl-acetal resin]. Even if an appearance degree of polymerization consists of polyvinyl-acetal resin in the range of 300-2400, the same operation effectiveness is done so for the reason described above.

[0035] Since it comes to produce the green sheet of this invention from the ceramic slurry of above-mentioned this invention, it can demonstrate the outstanding engine performance described above.

[0036]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although this invention is explained in accordance with an example, this invention is not limited only to these examples.

[0037] (Example 1)

[Preparation of polyvinyl-acetal resin] Polyvinyl alcohol [98% of] 193g is added to 2900g of pure water a degree of polymerization 800 and whenever [saponification], and it stirred for about 2 hours and was made to dissolve at the temperature of 90 degrees C. The obtained water solution was cooled at 28 degrees C, 20g of hydrochloric acids of 35 % of the weight of concentration and n-butylaldehyde 115g were added to this, solution temperature was cooled at 20 degrees C, this temperature was held, the acetalization reaction was performed, after reaction termination, according to the conventional method, it neutralized, rinsed and dried and polyvinyl-acetal resin was prepared as white powder.

[0038] When the obtained polyvinyl-acetal resin was dissolved in dimethylsulfoxide (DMSO-d6) and the degree of acetalization was measured using the nuclear-magnetic-resonance spectral method (13 C-NMR), the degree of acetalization was 68-mol %.

[0039] [Production of a ceramic slurry] The obtained polyvinyl-acetal resin 10 weight section is added to the partially aromatic solvent of the toluene 30 weight section and the ethanol 15 weight section, and is stirred and dissolved in it, and further, as a plasticizer, the dibutyl phthalate 5 weight section and the N-(beta-aminoethyl) ethanolamine 0.5 weight section were added, and were stirred and dissolved. The barium titanate powder (0.4 micrometers of mean diameters) 100 weight section was added to the obtained solution as ceramic powder, it mixed with the ball mill for 36 hours, and the ceramic slurry was produced.

[0040] [Production of a green sheet] After having applied the obtained ceramic slurry on the polyester resin film by which mold release processing was carried out, forming the paint film with a thickness of 8 micrometers and being air-dry for 30 minutes in ordinary temperature, stoving was carried out at 60-80 degrees C with hot air drying equipment for 15 hours, the organic solvent was vaporized, and the green sheet with a thickness of 5 micrometers was produced.

[0041] (Examples 2 and 3, examples 1 and 2 of a comparison) The degree of polymerization of the polyvinyl alcohol resin for polyvinyl-acetal resin composition, and whenever [saponification], except having changed the class, the degree of acetalization, and the appearance degree of polymerization of the aldehyde used at the acetalization reaction, as shown in Table 1, like the example 1, the ceramic slurry was prepared and the green sheet was produced.

[0042] (Example 4) Polyvinyl alcohol [88% of] 210g is added [a degree of polymerization 300 and whenever / saponification] to 3100g of pure water whenever [polyvinyl alcohol 40g, degree-of-polymerization 2000, and saponification] (appearance degree of polymerization 1500), and it stirred for about 2 hours and was made to dissolve at the temperature of 90 degrees C. [88% of] The obtained water solution was cooled at 28 degrees C, 330g of hydrochloric acids of 35 % of the weight of concentration and n-butylaldehyde 150g were added to this, solution temperature was cooled at 20 degrees C, this temperature was held, the acetalization reaction was performed, and the resultant was deposited. Then, held solution temperature at 30 degrees C for 5 hours, the reaction was made to complete, it neutralized, rinsed and dried according to the conventional method, and polyvinyl-acetal resin (degree of acetalization: 59-mol %) was prepared as white powder. Using the obtained polyvinyl-acetal resin, like the example 1, the ceramic slurry was prepared and the green sheet was produced.

[0043] The polymerization degree of the polyvinyl alcohol resin for polyvinyl-acetal resin composition, (Examples 5 and 6, examples 3 and 4 of a comparison) In the class, the degree of acetalization, and the appearance degree-of-polymerization list of the aldehyde used at the acetalization reaction, whenever [saponification] as the preparation approach of polyvinyl-acetal resin The acetalization reaction was performed after mixing two kinds in the phase of polyvinyl alcohol resin (in the column of the polyvinyl alcohol resin of synthetic powder). duplex writing of a degree of polymerization and whenever [saponification] was carried out, and O mark showed to the polyvinyl alcohol column of the blend approach -- things -- like the example 1, except prepared polyvinyl-acetal resin, prepared the ceramic slurry, and produced the green sheet.

[0044] (Example 7) Polyvinyl alcohol [88% of] 250g is added to 3100g of pure water a degree of polymerization 300 and whenever [saponification], and it stirred for about 2 hours and was made to dissolve at the temperature of 90 degrees C. The obtained water solution was cooled at 28 degrees C, 300g of hydrochloric acids of 35 % of the weight of concentration and n-butylaldehyde 320g were added to this, solution temperature was cooled at 20 degrees C, this temperature was held, the acetalization reaction was performed, and the resultant was deposited. Then, held solution temperature at 30 degrees C for 5 hours, the reaction was made to complete, it neutralized, rinsed and dried according to the conventional method, and polyvinyl-acetal resin (degree of acetalization: 60-mol %) was prepared as white powder.

[0045] Moreover, polyvinyl-acetal resin (degree of acetalization: 60-mol %) was prepared as white powder like the above using 88% of polyvinyl alcohol a degree of polymerization 2000 and whenever [saponification]. : (degree of polymerization 300) (degree of polymerization 2000) was mixed by 16:84 (weight ratio), and two kinds of polyvinyl-acetal resin with which the acquired degrees of polymerization differ was made into the appearance degree of polymerization 1500. Using the mixed above-mentioned polyvinyl-acetal resin, like the example 1, the ceramic slurry was prepared and the green sheet was produced.

[0046] The polymerization degree of the polyvinyl alcohol resin for polyvinyl-acetal resin composition, (Examples 8 and 9, examples 5 and 6 of a comparison) In the class, the degree of acetalization, and the appearance degree-of-polymerization list of the aldehyde used at the acetalization reaction, whenever [saponification] as the preparation approach of polyvinyl-acetal resin The acetalization reaction was performed after mixing two kinds in the phase of polyvinyl alcohol resin (in the column of the polyvinyl alcohol resin of synthetic powder). duplex writing of a degree of polymerization and whenever [saponification] was carried out, and O mark showed

to the polyvinyl alcohol column of the blend approach -- things -- like the example 1, except prepared polyvinyl-acetal resin, prepared the ceramic slurry, and produced the green sheet.

[0047] The approach shown below estimated the reinforcement of a green sheet and the adhesive property which were acquired in examples 1-9 and the examples 1-6 of a comparison. The evaluation result was shown in Table 1.

[0048] 1. Reinforcement (Green Sheet)

The stress at the time of fracture was measured using the tension tester (the Shimadzu Corp. make, "autograph") by the measurement temperature of 20 degrees C, and speed-of-testing the Measuring condition /of 10mm.

[0049] 2. Adhesive Property (Green Sheet)

the organoleptics which carry out the laminating of the green sheet cut on 10cm square on a ten-sheet pile, the temperature of 70 degrees C, the pressure of 150kg/cm², and the thermocompression bonding conditions for [time amount] 10 minutes, and make viewing a subject for the adhesive property between layers -- O: -- interlaminar peeling was not accepted at all but the three-stage of *** in which quite many what is pasted up firmly, things in which a part of **:interlaminar peeling was accepted, and x:interlaminar peeling were accepted estimated.

[0050]

[Table 1]

		ポリビニルアセタール樹脂		アクリルヒート		見掛け重合度		アクリル化度 (%)		アクリルヒート		PVA		セラミック樹脂アクリル		セラミック(平均粒径 μm)		可塑剂		性能評価結果	
		ポリビニルアセタール樹脂		アクリルヒート		見掛け重合度		アクリル化度 (%)		アクリルヒート		PVA		セラミック樹脂アクリル		セラミック(平均粒径 μm)		可塑剂		性能評価結果	
		ポリビニルアセタール樹脂	アクリルヒート	見掛け重合度	アクリル化度 (%)	アクリルヒート	アクリル化度 (%)	アクリルヒート	アクリル化度 (%)	アクリルヒート	アクリル化度 (%)	アクリルヒート	アクリル化度 (%)	アクリルヒート	アクリル化度 (%)	アクリルヒート	アクリル化度 (%)	アクリルヒート	アクリル化度 (%)	アクリルヒート	アクリル化度 (%)
		(g/cm ³)	(g/cm ³)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
実 施 例	1	800	98	アクリルヒート (6.8)	800	-	-	アクリルヒート (6.8)	800	-	-	アクリルヒート (6.8)	800	アクリルヒート (6.8)	アクリルヒート (6.8)	アクリルヒート (6.8)	アクリルヒート (6.8)	アクリルヒート (6.8)	アクリルヒート (6.8)	アクリルヒート (6.8)	アクリルヒート (6.8)
	2	1700	88	アクリルヒート (6.4)	1700	-	-	アクリルヒート (6.4)	1700	-	-	アクリルヒート (6.4)	1700	アクリルヒート (6.4)	アクリルヒート (6.4)	アクリルヒート (6.4)	アクリルヒート (6.4)	アクリルヒート (6.4)	アクリルヒート (6.4)	アクリルヒート (6.4)	アクリルヒート (6.4)
実 施 例	3	1200	98	アクリルヒート (3.2)	1200	-	-	アクリルヒート (3.2)	1200	-	-	アクリルヒート (3.2)	1200	アクリルヒート (3.2)	アクリルヒート (3.2)	アクリルヒート (3.2)	アクリルヒート (3.2)	アクリルヒート (3.2)	アクリルヒート (3.2)	アクリルヒート (3.2)	アクリルヒート (3.2)
	4	300	88	アクリルヒート (4.0)	1500	○	-	アクリルヒート (4.0)	1500	○	-	アクリルヒート (4.0)	1500	アクリルヒート (4.0)	アクリルヒート (4.0)	アクリルヒート (4.0)	アクリルヒート (4.0)	アクリルヒート (4.0)	アクリルヒート (4.0)	アクリルヒート (4.0)	アクリルヒート (4.0)
実 施 例	5	300	98	アクリルヒート (7.5)	800	○	-	アクリルヒート (7.5)	800	○	-	アクリルヒート (7.5)	800	アクリルヒート (7.5)	アクリルヒート (7.5)	アクリルヒート (7.5)	アクリルヒート (7.5)	アクリルヒート (7.5)	アクリルヒート (7.5)	アクリルヒート (7.5)	アクリルヒート (7.5)
	6	500	88	アクリルヒート (3.7)	2000	○	-	アクリルヒート (3.7)	2000	○	-	アクリルヒート (3.7)	2000	アクリルヒート (3.7)	アクリルヒート (3.7)	アクリルヒート (3.7)	アクリルヒート (3.7)	アクリルヒート (3.7)	アクリルヒート (3.7)	アクリルヒート (3.7)	アクリルヒート (3.7)
実 施 例	7	300	88	アクリルヒート (3.8)	1500	-	○	アクリルヒート (3.8)	1500	-	○	アクリルヒート (3.8)	1500	アクリルヒート (3.8)	アクリルヒート (3.8)	アクリルヒート (3.8)	アクリルヒート (3.8)	アクリルヒート (3.8)	アクリルヒート (3.8)	アクリルヒート (3.8)	アクリルヒート (3.8)
	8	2000	88	アクリルヒート (6.0)	1500	-	○	アクリルヒート (6.0)	1500	-	○	アクリルヒート (6.0)	1500	アクリルヒート (6.0)	アクリルヒート (6.0)	アクリルヒート (6.0)	アクリルヒート (6.0)	アクリルヒート (6.0)	アクリルヒート (6.0)	アクリルヒート (6.0)	アクリルヒート (6.0)
実 施 例	9	300	98	アクリルヒート (6.5)	1500	-	○	アクリルヒート (6.5)	1500	-	○	アクリルヒート (6.5)	1500	アクリルヒート (6.5)	アクリルヒート (6.5)	アクリルヒート (6.5)	アクリルヒート (6.5)	アクリルヒート (6.5)	アクリルヒート (6.5)	アクリルヒート (6.5)	アクリルヒート (6.5)
	10	2000	88	アクリルヒート (7.2)	1700	-	○	アクリルヒート (7.2)	1700	-	○	アクリルヒート (7.2)	1700	アクリルヒート (7.2)	アクリルヒート (7.2)	アクリルヒート (7.2)	アクリルヒート (7.2)	アクリルヒート (7.2)	アクリルヒート (7.2)	アクリルヒート (7.2)	アクリルヒート (7.2)
比較 例	1	3500	98	アクリルヒート (7.0)	3500	-	-	アクリルヒート (7.0)	3500	-	-	アクリルヒート (7.0)	3500	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)
	2	3000	98	アクリルヒート (6.3)	3000	-	-	アクリルヒート (6.3)	3000	-	-	アクリルヒート (6.3)	3000	アクリルヒート (6.3)	アクリルヒート (6.3)	アクリルヒート (6.3)	アクリルヒート (6.3)	アクリルヒート (6.3)	アクリルヒート (6.3)	アクリルヒート (6.3)	アクリルヒート (6.3)
比較 例	3	1800	98	アクリルヒート (7.0)	2700	○	-	アクリルヒート (7.0)	2700	○	-	アクリルヒート (7.0)	2700	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)
	4	1000	98	アクリルヒート (3.5)	2800	○	-	アクリルヒート (3.5)	2800	○	-	アクリルヒート (3.5)	2800	アクリルヒート (3.5)	アクリルヒート (3.5)	アクリルヒート (3.5)	アクリルヒート (3.5)	アクリルヒート (3.5)	アクリルヒート (3.5)	アクリルヒート (3.5)	アクリルヒート (3.5)
比較 例	5	2000	98	アクリルヒート (7.0)	2600	-	○	アクリルヒート (7.0)	2600	-	○	アクリルヒート (7.0)	2600	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)
	6	1700	98	アクリルヒート (7.0)	3000	-	○	アクリルヒート (7.0)	3000	-	○	アクリルヒート (7.0)	3000	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)	アクリルヒート (7.0)

[0051] Each ceramic slurry of examples 1-9 had good preparation workability, showed the engine performance which was excellent also in both the reinforcement of a green sheet and adhesive properties that were acquired, and showed good balance while it showed the outstanding coating nature. On the other hand, viscosity was high, each ceramic slurry of the examples 1-6 of a comparison had the bad dispersibility of ceramic powder, and it was [neither the reinforcement of a green sheet nor an adhesive property] enough as a result.

[0052]

[Effect of the Invention] Without using a superfluous plasticizer and a superfluous organic solvent, since the ceramic slurry of invention according to claim 1 is constituted as mentioned above, preparation workability is good and has the outstanding coating nature.

[0053] Since it combines and has high **** breaking strength and an adhesive property between layers since the green sheet of invention according to claim 2 is constituted as mentioned above, and it has the outstanding mechanical strength even if it is a sheet by which coating was carried out ultra-thin, it is excellent also in the handling nature at the time of processing of a ceramic green sheet,

and can expand the application remarkably as what makes it large capacity and responds to the need to precision electronic parts, such as a small multilayer ceramic capacitor.

[Translation done.]